

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 154¹⁾**1-tert-Butyl-2-methylphosphiran – ein thermisch beständiges Monophosphiran**

Marianne Baudler* und Joachim Germeshausen

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln,
Greinstr. 6, D-5000 Köln 41

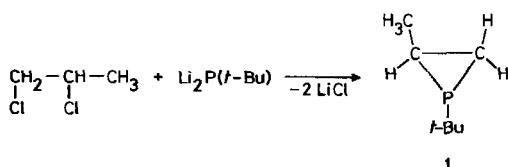
Eingegangen am 6. Februar 1985

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 154¹⁾**1-tert-Butyl-2-methylphosphiran – a Thermally Stable Monophosphiran**

The title compound **1** has been synthesized by [2 + 1]-cyclocondensation of 1,2-dichloropropane with dilithium *tert*-butylphosphide in liquid ammonia/*n*-hexane. In spite of the low degree of substitution **1** is a surprisingly stable monophosphiran (phosphacyclopropane).

Monophosphirane mit C₂P-Ringgerüst sind seit den sechziger Jahren bekannt^{2–4)}, doch ist ihre Zahl bislang recht begrenzt^{5,6)}. Die meisten λ³-Phosphirane sind zudem bei Raumtemperatur nicht beständig. Eine Ausnahme bildet zum Beispiel die von *Niecke et al.*⁷⁾ beschriebene Verbindung mit einer (Me₃Si)₂N-Gruppe am Phosphor sowie einer Me₃Si- und *t*-Bu-Gruppe an den Kohlenstoff-Ringgliedern.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über homo- und heterocyclische Phosphor-Dreiringverbindungen⁸⁾ interessierte für PE-spektroskopische Studien^{9,10)} die Synthese eines niedrig-substituierten Phosphirans hinreichender thermischer Beständigkeit, die auch für die Bearbeitung dieser Verbindungsklasse von allgemeinerer Bedeutung ist. Ein geeignetes Zielmolekül schien uns das 1-*tert*-Butyl-2-methylphosphiran (**1**) zu sein. Von den Eigenschaften dieser Verbindung war zugleich eine definitive Klärung der Frage zu erwarten, ob für die Stabilisierung von Phosphiranen die Substituenten am Kohlenstoff oder am Phosphor von größerer Bedeutung sind. Die Unbeständigkeit von Cyclotriphosphan, (PH)₃^{11,12)}, im Vergleich zu Cyclopropan sowie die bemerkenswerte Beständigkeit des Diphosphirans (*t*-BuP)₂CHMe¹³⁾ ließen vermuten, daß auch bei den Monophosphiranen dem Substituenten am P-Atom die dominierende Rolle zukommt.



Als Syntheseweg für **1** bot sich analog zu anderen λ³-Phosphiranen^{2–4)} die [2 + 1]-Cyclo-kondensation von 1,2-Dichlorpropan mit einem *tert*-Butylphosphid des Typs M^IHP(*t*-Bu) (M^I = Na, K) oder M^IP(*t*-Bu) (M^I = Li) in flüssigem Ammoniak an.

Tatsächlich läßt sich bei dieser Reaktion die Bildung von **1** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch zwei Signale in dem für Phosphor-Dreiringverbindungen charakteristischen Hochfeldbereich⁸⁾ nachweisen. Daneben entstehen *t*-BuPH₂ (40–50%) sowie weitere, nicht näher charakterisierte Verbindungen. Die Primärausbeute an **1** im Reaktionsgemisch beträgt maximal 40% und wird bei einer Eintopsreaktion erzielt, bei der im Gemisch flüssiges Ammoniak/*n*-Hexan zunächst Dilithium-*tert*-butylphosphid hergestellt und dann mit 1,2-Dichlorpropan umgesetzt wird (siehe Experimenteller Teil). Bei Führing der Reaktion in reinem Ammoniak ist die Ausbeute drastisch verringert, in reinem organischem Solvens erfolgt keine nennenswerte Bildung von **1**. Nach Abdampfen des Ammoniaks und Filtration der LiCl/*n*-Hexan-Suspension kann **1** durch Destillation als farblose, überliefchende, bei Raumtemperatur beständige, oxidationsempfindliche Flüssigkeit isoliert werden.

Versuche, höhersubstituierte Monophosphirane, wie 1-*tert*-Butyl-2,3-dimethylphosphiran, 1-Isopropyl-2,3-dimethylphosphiran oder 1-*tert*-Butyl-2,2,3,3-tetramethylphosphiran, nach dem gleichen Syntheseprinzip zu gewinnen, waren ohne Erfolg; statt dessen erfolgen bei den entsprechenden Reaktionen bevorzugt Eliminierung im Halogenalkan und Protonierung des Phosphids.

Wie andere C-substituierte Monophosphirane^{2–4,6)} wird **1** in zwei Isomeren gebildet (relative Häufigkeit ca. 1:12), die durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale bei $\delta = -171.8$ und -181.5 charakterisiert sind. Das intensitätsschwächere Tieffeldsignal entspricht dem sterisch ungünstigeren *cis*-Isomeren, bei dem infolge sterischer Wechselwirkungen zwischen Methyl- und *tert*-Butylgruppe eine Aufweitung des exocyclischen C—P—C-Winkels und damit eine relative Tieffeldverschiebung des P-Kern-Signals resultiert¹⁴⁾. Diese Zuordnung wird durch die unterschiedliche Bildungstendenz beider Isomeren erhärtet. Bei der Destillation von **1** werden zunächst reines *trans*-Isomeres und dann ein *cis/trans*-Gemisch mit abnehmenden Anteilen des Hauptisomeren erhalten.

Konstitutionsbeweisend für **1** ist ferner die Hochfeldlage der ^{13}C -NMR-Signale der beiden Ringkohlenstoffatome sowie das Massenspektrum (siehe Experimenteller Teil). Das Ergebnis der PE-spektroskopischen Untersuchungen wird in anderem Zusammenhang diskutiert¹⁰⁾.

Obgleich für **1** eine gewisse kinetische Stabilisierung des C,P-Ringgerüstes durch die Substituenten erwartet worden war, erscheint die tatsächliche thermische Beständigkeit überraschend: Auch bei 90°C findet nur eine sehr langsame Zersetzung von **1** statt. Im Hinblick auf den insgesamt niedrigen Grad der Substitution wird damit belegt, daß für die Stabilisierung von dreigliedrigen Phosphor-Kohlenstoff-Heterocyclen dem Substituenten am Phosphor entscheidende Bedeutung zukommt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden unter Ausschuß von Luft und Feuchtigkeit unter gereinigtem Argon ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und Ar-gesättigt.

NMR-Spektren: WP 60 (^{31}P) und WM 300 (^{13}C) der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH. — Massenspektren: Gerät CH 5 der Fa. Varian MAT. — IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 580 B. — Ramanspektren: Cary 82 Raman-Spektrophotometer (Argon- und Krypton-Laser der Fa. Coherent Radiation). — Elementaranalyse: Analytische Laboratorien, Engelskirchen.

1-tert-Butyl-2-methylphosphiran (1) durch Eintopsreaktion: Zu 250 ml flüssigem Ammoniak werden bei –50°C unter starkem Rühren 3.5 g (39 mmol) *tert*-Butylphosphan und dann 47.3 ml einer 1.65 M Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (78 mmol *n*-BuLi) getropft, wobei

eine intensive Gelbfärbung auftritt. Man führt 1 h unter gleichzeitiger Erwärmung auf -35°C nach. Bei dieser Temp. werden 8.8 g (78 mmol, 100% Überschuß) 1,2-Dichlorpropan schnell (5–10 s) in das Reaktionsgemisch gespritzt (Vorsicht, Überdruck!), das sich innerhalb weniger Minuten entfärbt. Nach Abdampfen des Ammoniaks saugt man bei Raumtemp. vom Lithiumchlorid ab, wäscht 15mal mit je 10 ml *n*-Pentan nach und zieht aus den vereinigten Filtraten bei $30\text{--}40^{\circ}\text{C}$ und 150 Torr über eine Vigreux-Kolonne (25 cm) die leichter flüchtigen Bestandteile in eine gekühlte Vorlage (-196°C) ab. Der Rückstand wird nach Zugabe von 5 ml Decalin über eine Spaltrohrkolonne (HMS 300 der Fa. Fischer Labor-technik) destilliert. Bei $31\text{--}33^{\circ}\text{C}/13\text{--}15$ Torr gehen zunächst 0.7 g (14%, bezogen auf *t*-BuPH₂) reines *trans*-1 über; anschließend kann ein *cis/trans*-Gemisch mit abnehmenden Anteilen des *trans*-Isomeren gewonnen werden. — ¹³C{¹H}-NMR (100%, 24°C): $\delta = 12.78$ (d, 1C, CH), 13.37 (d, 1C, CH₂), 19.75 (d, 1C, CH₃), 25.56 (d, 1C, *t*-C₄H₉), 29.65 (d, 3C, *t*-C₄H₉); ¹J(CP) = 44 (PCH), 45 (PCH₂), 33 (Pt-C₄H₉); ²J(CCP) = 18.5 (PCCH₃), 15.3 Hz (Pt-C₄H₉). — MS (10 eV, 100°C): *m/z* = 130 (100%, M⁺), 88 (5, Pt-C₄H₉⁺), 57 (63, *t*-C₄H₉⁺), 42 (3, C₃H₇⁺). — IR (100%): 3055 m, 2955 sst, 2940 sst Sch, 2896 st, 2864 sst, 2775 schw, 2733 schw, 2715 schw, 1933 schw, 1470 st Sch, 1462 st, 1412 m, 1392 m, 1378 m, 1363 st, 1322 schw, 1257 Sch, 1233 m, 1178 st, 1122 m, 1066 m, 1017 m, 971 st, 939 m, 903 m, 862 m, 818 st, 768 sschw, 722 sschw, 673 sschw, 632 st, 569 m, 512 sschw, 427 sschw, 408 schw, 364 cm⁻¹ schw. — Raman (Krypton 647.1 nm): 270 m, 292 schw, 365 schw, 567 st, 622 m, 630 m, 656 sschw, 812 m, 862 schw, 903 schw, 972 schw, 1015 sschw, 1032 sschw, 1064 schw, 1118 schw, 1160 sschw, 1177 schw, 1213 schw, 1447 schw, 1463 schw, 2713 schw, 2868 m, 2898 m, 2920 m, 2982 m cm⁻¹.

C₇H₁₅P (130.2) Ber. C 64.58 H 11.62 P 23.80
Gef. C 64.34 H 11.55 P 23.62 Molmasse 320 (MS)

- ¹⁾ 153. Mitteil.: *M. Baudler, F. Salzer, J. Hahn und E. Därr*, Angew. Chem. **97**, 410 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 415 (1985).
- ²⁾ *R. I. Wagner*, US-Pat. 3086056 (1963) [Chem. Abstr. **60**, 559d (1964)].
- ³⁾ *R. I. Wagner, L. D. Freeman, H. Goldwhite und D. G. Rowsell*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1102 (1967).
- ⁴⁾ *S. Chan, H. Goldwhite, H. Keyzer, D. G. Rowsell und R. Tang*, Tetrahedron **25**, 1097 (1969).
- ⁵⁾ Übersichten: *H. Quast*, Nachr. Chem. Tech. Lab. **27**, 120 (1979); *H. Quast*, Heterocycles **14**, 1677 (1980); *L. D. Quin*, The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus, S. 176, Wiley-Interscience, New York 1981.
- ⁶⁾ *W. J. Richter*, Angew. Chem. **94**, 298 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 292 (1982).
- ⁷⁾ *E. Niecke, W. W. Schoeller und D. A. Wildbrett*, Angew. Chem. **93**, 119 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 131 (1981).
- ⁸⁾ Übersichten: *M. Baudler*, Pure Appl. Chem. **52**, 755 (1980); *M. Baudler*, Angew. Chem. **94**, 520 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 492 (1982); *M. Baudler*, Z. Chem. **24**, 352 (1984).
- ⁹⁾ *R. Gleiter, M. C. Böhm und M. Baudler*, Chem. Ber. **114**, 1004 (1981).
- ¹⁰⁾ *R. Gleiter, W. Schäfer und M. Baudler*, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- ¹¹⁾ *M. Baudler, H. Ständeke und M. Kemper*, Z. Anorg. Allg. Chem. **388**, 125 (1972).
- ¹²⁾ *M. Baudler, J. Hahn und E. Clef*, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 438 (1984).
- ¹³⁾ *M. Baudler und F. Saykowski*, Z. Anorg. Allg. Chem. **486**, 39 (1982).
- ¹⁴⁾ *J. Hahn, M. Baudler, C. Krüger und Y.-H. Tsay*, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 797 (1982).